

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябцев А.Д. Гидроминеральное сырьё — неисчерпаемый источник лития в XXI веке // Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности (производство, наука, образование): Тез. докл. Междунар. научно-практ. конф. — Томск, 2004. — С. 126.
2. Остроушко Ю.И., Дегтярёва Л.В. Гидроминеральное сырьё неисчерпаемый источник лития. Аналитический обзор ВНИИА-томинформ. — М., 1999. — 64 с.
3. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. — М.: Химия, 1995. — 299 с.
4. Пат. WO 94/25643. МПК<sup>3</sup> C25F 1/16, 1/22; C25F 5/00. Recovery of bromine and Preparation of Hydrobromous Acid from Bromide Solution. Prior Data 30.04.93. Publ Data. 10.11.94. PCT.
5. Пат. 2171862 РФ. МПК<sup>7</sup> C25B 1/24. Способ извлечения брома из бромсодержащих растворов и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, Е.П. Гушина, П.И. Шинкаренко, Н.П. Коцупало, В.И. Титаренко. Заявлен 25.12.1998. Оpubл. 10.08.2001. Бюл. № 22.
6. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Сударев С.В. Получение брома из рассолов Сибирской платформы методом бездиафрагменного электролиза // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — Вып. 11. — С. 763—769.
7. Справочник химика. — Л.: Химия, 1971.
8. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Серикова Л.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Технология совместного получения брома и бромидов лития из бромосодержащих литийсодержащих рассолов // Журнал прикладной химии. — 2003. — Т. 76. — Вып. 12. — С. 1943—1947.
9. Пат. 2205796 РФ. МПК<sup>7</sup> C01D 15/04. Способ получения бромистого лития / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев, А.Г. Вахромеев, Е.В. Мамылова. Заявлен 15.04.1998. Оpubл. 10.06.2003. Бюл. № 16.
10. Пат. 2157339 РФ. МПК<sup>7</sup> C01D 15/04. Способ получения бромистого лития / А.Д. Рябцев, Л.А. Серикова, Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес. Заявлен 15.09.1998. Оpubл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
11. Рябцев А.Д., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П. Высокоминерализованные рассолы — перспективное сырьё для получения брома и бромпродуктов // Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2003. — № 5. — С. 105—113.
12. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д. Выбор комплексной технологии для переработки рассолов хлоридного кальциевого типа // Химия в интересах устойчивого развития. — 1999. — Вып. 7. — С. 157—167.
13. Фурман А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества. — М.: Химия, 1976. — 416 с.
14. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кураков А.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Высокоминерализованные рассолы — сырьё для получения магниевых продуктов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — Вып. 11. — С. 539—546.
15. Пат. 2211803 РФ. МПК<sup>7</sup> C01F 5/06. Способ получения оксида магния из природных рассолов / А.Д. Рябцев, А.Г. Вахромеев, Л.Т. Менжерес, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявлен 26.06.2001. Оpubл. 10.09.2003. Бюл. № 25.
16. Пат. 2051865 РФ. МПК<sup>3</sup> C01F 5/30. Способ получения бишофита / Н.П. Коцупало, В.Д. Белых. Заявлен 20.08.1992. Оpubл. 10.01.1996. Бюл. № 1.
17. Пат. 2157347 РФ. МПК<sup>7</sup> C02F 9/06 (C02F 9/06, 1:469). Способ получения тампонажных рассолов из природных минерализованных вод и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, А.А. Цхай, В.Ф. Маликов, В.И. Титаренко. Заявлен 19.10.1998. Оpubл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
18. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. Ионный обмен в противоточных колоннах. — М.: Наука, 1981. — 224 с.

УДК 546.07+546.632.34

## СЕЛЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАССОЛОВ

Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск

E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

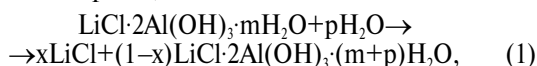
Разработан одностадийный процесс синтеза сорбента на основе  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , способного селективно извлекать литий из хлоридных рассолов при температуре 20...40 °С.

До настоящего времени рассолы, встречающиеся на территории азиатского континента (Россия, Китай) не использовались для промышленного получения литиевых соединений. Применительно к рассолам России это объясняется как неблагоприятными климатическими условиями в местах их распространения, не позволяющими естественное гелиоконцентрирование рассолов (как, например, в Чили), так и сложным их составом, обусловленным большим содержанием хлоридов кальция и магния (до 450 г/л). Климатические условия Китая, в отличие от России, позволяют использовать возможность естественного гелиоконцентрирования,

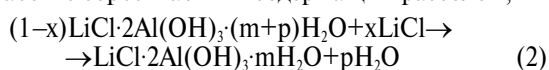
однако очень высокое содержание  $\text{MgCl}_2$  в литиеносных рассолах Китая также не позволяет реализовать на практике это преимущество. Переработка таких рассолов, несмотря на высокое содержание  $\text{LiCl}$  в их составе (2,0...6,0 г/л), невозможна из-за отсутствия эффективной сорбционной технологии с использованием обратимого селективного сорбента. Как известно на сегодняшний день, ни один из селективных сорбентов для извлечения лития из высокоминерализованных хлоридных рассолов с рН 7,0, разработанных и разрабатываемых учёными различных стран мира не вышел на уровень масштабного промышленного использования.

Предлагаемые сорбенты либо имеют дорогостоящую матрицу и недостаточно устойчивы, как, например, сорбенты с ионной памятью на основе  $MnO_2$ , либо проявляют высокую обменную емкость только в щелочной среде [1–3].

С нашей точки зрения наиболее перспективными сорбентами в настоящее время являются соединения на основе гидроксида алюминия, как универсального поглотителя лития. Впервые возможность использования сорбента состава  $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot mH_2O$  при включении его в поры макропористой ионообменной смолы для извлечения лития из рассолов была показана в американских патентах еще в 70-х годах прошлого века. В ИХТТИМС СО АН СССР в конце 80-х годов были созданы научные основы сорбционной технологии при использовании сорбента  $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot mH_2O$  (сокращенно ДГАЛ-С1), синтезированного в неравновесных условиях из  $LiCl$  и дефектных форм гидроксида алюминия [4]. Дефектное состояние гидроксида алюминия было смоделировано путём механической активации кристаллического  $Al(OH)_3$  в аппаратах центробежно-планетарного типа. При его взаимодействии с растворами хлорида лития полученный ДГАЛ-С1 наследует дефектное состояние матрицы и представляет собой интеркаляционное слоистое соединение, сорбционные свойства которого базируются на способности отдавать часть  $LiCl$  (30...40 % от валового состава) при обработке водой и восстанавливать свой первоначальный состав при обработке концентрированными растворами  $LiCl$  или литийсодержащими рассолами с высоким хлоридным фоном. Таким образом, взаимодействие по реакции:



протекающее в водной среде, – это стадия десорбции  $LiCl$ , а обратное взаимодействие, протекающее при обработке сорбента литийсодержащим рассолом,

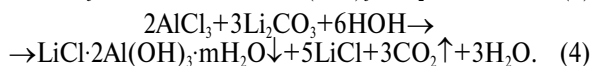
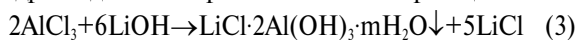


– это стадия сорбции  $LiCl$ .

Отличительной чертой предлагаемого сорбента является его селективность, так как место лития в этом соединении не может занимать никакой другой элемент.

К настоящему времени ЗАО "Экостар-Наутех", продолживший работы в этом направлении, располагает 4-мя патентами на способы синтеза сорбента из  $LiCl$  и  $Al(OH)_3$ , однако масштабное промышленное его производство затруднено из-за отсутствия надежных высокопроизводительных активаторов планетарного или центробежного действия [5–9]. Прошедший опытно-промышленную проверку один из способов синтеза ДГАЛ-С1, основанный на анодном растворении металлического алюминия в растворе  $LiCl$  [6], является дорогостоящим, так как требует для своего осуществления большого расхода электроэнергии, а также использования дорогостоящего высокочистого металлического алюминия.

С целью исключения вышеперечисленных недостатков нами разработан простой способ синтеза ДГАЛ-С1, не требующий сложного оборудования и больших затрат. Он основан на взаимодействии раствора  $AlCl_3$  с гидроксидом или карбонатом лития по реакциям:



В обоих случаях получается дефектное плохо окристаллизованное соединение с неупорядоченной структурой, о чем свидетельствует уширение основных рефлексов, как видно из дифрактограмм, приведенных на рис. 1. Химический состав полученных соединений отвечает валовой формуле  $LiCl \cdot (2,5-3,0)Al(OH)_3 \cdot (2-4)H_2O$ , что также свидетельствует о неупорядоченности структуры, поскольку полученные образцы монофазны. Следует отметить, что соединение  $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot mH_2O$  стехиометрического состава с упорядоченной кристаллической структурой обладает очень слабыми сорбционными свойствами.

При сливании растворов  $AlCl_3$  и  $LiOH$  реакция (3) протекает практически мгновенно с выделением тепла. Пульпа разогревается до температуры 40...50 °С. Реакция (4), наоборот, требует подвода тепла, так как карбонат лития является малорастворимым соединением (растворимость при 25 °С составляет 1,26 г на 100 г воды) и для завершения реакции необходимо не менее 2–3-х ч. Условия получения ДГАЛ-С1 в зависимости от pH и состава реакционной смеси представлены на рис. 2, из которого следует, что характер обеих кривых идентичен. В результате протекания реакций (3) и (4) образуется чистый концентрированный раствор хлорида лития с концентрацией 100...200 г/л. Процесс можно сделать замкнутым, если образовавшийся раствор  $LiCl$  конвертировать в  $LiOH$  или  $Li_2CO_3$ .

В первом случае это возможно осуществить методом мембранного электролиза, однако при этом в качестве побочных продуктов образуются газообразные хлор и водород, которые требуют утилизации, что усложняет этот процесс [10]. Проще из образовавшегося по реакции (4) раствора  $LiCl$  осадить карбонат лития с помощью соды и вернуть его в голову процесса. Получение ДГАЛ-С1 по реакции (4) является более экономичным с учётом того факта, что  $Li_2CO_3$  гораздо дешевле, чем  $LiOH$ .

В результате утилизации раствора  $LiCl$  путем осаждения из него карбоната лития раствором соды по реакции



2,5 моля  $Li_2CO_3$  из 3-х, затраченных на проведение реакции (4), можно вернуть в голову процесса, существенно повысив тем самым коэффициент полезного использования карбоната лития, в результате чего для получения 1 моля сорбента по реакции (4) потребуется всего 0,5 моля карбоната лития. Способы синтеза сорбента с использованием  $LiOH$  и  $Li_2CO_3$  запатентованы [11, 12].

Проведением реакции (3) в укрупненном масштабе получено ~30 кг сухого порошка сорбента. Состав сорбента отвечал формуле  $\text{LiCl} \cdot 2,6\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и содержал, % мас.: структурносвязанный  $\text{LiCl}$  – 12,8;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – 61,5;  $\text{H}_2\text{O}$  – 21,7. Содержание "свободного"  $\text{LiCl}$ , оставшегося в составе осадка от неотмытого маточника, составляло ~4 % мас. С использованием поливинилхлоридной смолы в качестве связующего материала и метиленхлорида в качестве растворителя смолы был получен гранулированный сорбент размером 1...2 мм. Количество ДГАЛ-С1 в гранулах составляло ~92 % [9].

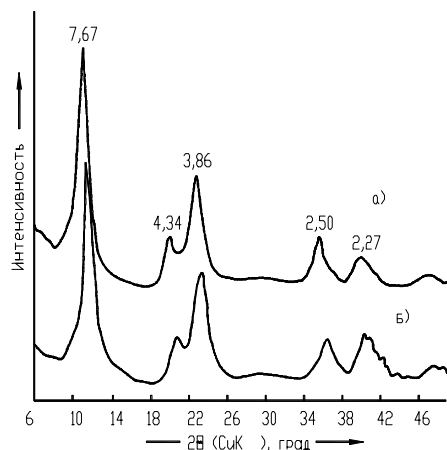


Рис. 1. Дифрактограммы ДГАЛ-С1, полученных: а) по реакции (3) и б) реакции (4)

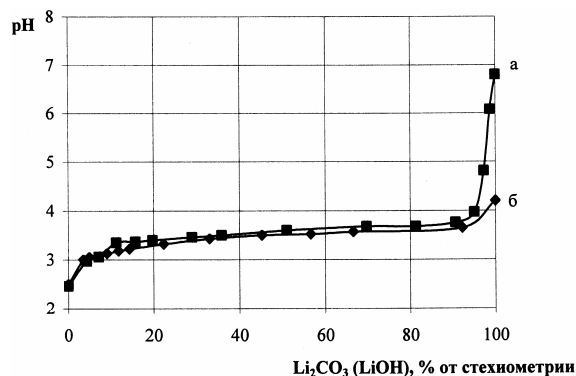


Рис. 2. Зависимость pH пульпы от количества твёрдого: а)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  или б)  $\text{LiOH}$ , введённых в 0,5 М раствор  $\text{AlCl}_3$  при комнатной температуре

На рис. 3 представлены кинетические кривые десорбции лития водой с сорбента при 50 °С и последующей сорбции лития при комнатной температуре из рассола с общей минерализацией 450 г/л и содержанием  $\text{LiCl}$ , равным 2 г/л. Как видно из рис. 3, ёмкость сорбента в значительной степени зависит от времени контакта сорбента с рассолом и для достижения полной обменной ёмкости сорбента, которая составляет ~7 мг лития на грамм сорбента, необходим суточный контакт рассола с сорбентом. То есть насыщение сорбента литием – это достаточно медленный процесс, который лимитируется внутридиффузионным торможением при диффузии ионов лития вглубь гранул. Однако ёмкость сорбента является функцией не только вре-

мени контакта сорбента с рассолом, но и содержания лития в последнем. На рис. 4 представлена зависимость обменной ёмкости сорбента от концентрации  $\text{LiCl}$  в рассоле при времени сорбции 3 ч. Видно, что чем выше концентрация  $\text{LiCl}$  в рассоле, тем выше обменная ёмкость сорбента и при содержании в рассоле около 6 г/л  $\text{LiCl}$  она может составить около 50 % полной обменной ёмкости.

С использованием указанного сорбента проведены два этапа испытаний на установке промышленного типа по селективному извлечению лития из природных хлоридных рассолов Цин Хай КНР с получением в качестве конечного продукта карбоната лития. Испытания проведены на колонках диаметром 150 мм и высотой 1500 мм со стационарным слоем сорбента. В процессе двух этапов испытаний переработано около 6 м<sup>3</sup> рассола следующего состава, г/л:  $\text{LiCl}$  – 5,75;  $\text{NaCl}$  – 23,1;  $\text{KCl}$  – 19,1;  $\text{MgCl}_2$  – 349,2;  $\text{CaCl}_2$  – 2,24;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 2,30;  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  – 1,20; сумма солей 402,9 г/л. Показатель  $R$ , равный отношению концентраций магния к литию, составляет 93 (содержание  $\text{CaCl}_2$  в рассоле невелико и практически не влияет на величину  $R$ ). Результаты испытаний показали, что средняя величина динамической обменной ёмкости сорбента за 3 ч сорбции составила 3,6 г/кг (или 2,7 кг на 1 м<sup>3</sup> сорбента), что соответствует ~51 % от величины равновесной статической ёмкости сорбента.

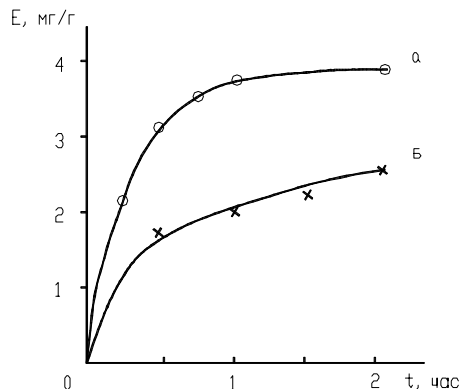


Рис. 3. Кинетические кривые: а) десорбции лития водой ( $\text{Ж:Т}=10$ ,  $t=50$  °С) и б) сорбции лития из рассола ( $\text{LiCl}=2$  г/л,  $\Sigma$  солей – 450 г/л,  $t=25$  °С)

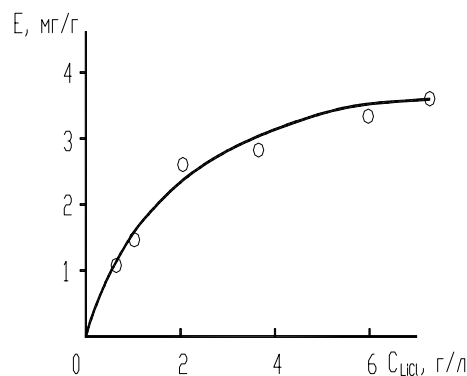


Рис. 4. Зависимость обменной ёмкости сорбента от концентрации  $\text{LiCl}$  в рассоле. Время сорбции 3 часа.  $t=25$  °С,  $\Sigma$  солей – 450 г/л

В условиях ведения процесса, направленных на насыщение сорбента, степень извлечения лития из рассола стабильно составляла 80 %. Однако, как показали испытания, она может быть повышена либо за счет уменьшения количества обрабатываемого рассола, либо за счет увеличения числа ступеней контакта сорбента с рассолом. На стадии десорбции лития с сорбента получено ~ 4,5 м<sup>3</sup> элюатов, в которых концентрация LiCl составила 4,5...6,0 г/л, а суммарное содержание солей 8,4...15,5 г/л.

В таблице приведены содержания и соотношения количеств лития и магния в исходном рассоле и элюатах до и после их очистки от магния с использованием оборотного карбоната лития.

**Таблица.** Содержание хлоридов лития и магния в рассоле и элюатах после десорбции LiCl с сорбента

Наименование растворов	I этап (2002 г)				II этап (2004 г)			
	LiCl	MgCl <sub>2</sub>	$R=C_{\text{Mg}}/C_{\text{Li}}$	$\Sigma$ солей	LiCl	MgCl <sub>2</sub>	$R=C_{\text{Mg}}/C_{\text{Li}}$	$\Sigma$ солей
Исходный рассол	5,75	349,2	93	403	5,75	349,2	93	403
Элюат после десорбции лития с сорбента	6,0	9,0	2,3	15,5	4,5	3,8	1,3	8,4
Элюат после очистки от магния	14,0	0,25	0,02	14,25	7,6	0,20	0,04	7,8

Из таблицы следует, что составы элюатов, как на первом так и на втором этапе испытаний стабильно воспроизводятся. Специальными приёмами на втором этапе удалось существенно снизить относительное содержание MgCl<sub>2</sub> в составе элюатов, тем самым снизить показатель  $R$  с 2,3 до 1,3 и ниже. В свою очередь это позволило сократить расход оборотного карбоната лития, используемого для осаждения магния. Дочистку полученных элюатов от магния, щелочноземельных элементов и сульфат-ионов осуществляли с помощью известных приемов, уже нашедших применение в промышленной практике очистки хлоридных растворов. Попутным продуктом, который получается при химической очистке элюатов от магния и кальция, является основной карбонат магния, содержащий ~30 % мас. Mg и 1,5 % мас. Са, который после прокаливания может быть использован в строительной индустрии для нужд региона [13].

Очищенный элюат далее концентрировали до содержания ~ 150 г/л LiCl и из него осаждали карбонат лития путём добавления раствора соды при температуре ~ 90 °С. Отфильтрованный, промытый

и высушенный Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> содержал 99,6 % основного вещества. Получение более чистого карбоната лития возможно путём дальнейшей его очистки через электрохимическую конверсию с получением моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты [14] и последующей его карбонизации.

### Заключение

Таким образом, использование селективного к ионам лития сорбента, разработанного ЗАО "Экостар-Наутех", позволяет не только сбросить макрооснову рассола, но и повысить содержание LiCl в очищенных элюатах по сравнению с его содержанием в рассоле. Сорбент по селективной ёмкости при извлечении лития из высокоминерализованных рассолов с pH=4...6 не уступает известным сорбентам на основе оксида марганца, пригодным для извлечения лития только из морской воды, а также выигрывает в сроке службы, простоте синтеза и стоимости производства. В отличие от последних он более устойчив и не требует использования минеральных кислот для элюирования лития на стадии десорбции.

Новые одностадийные химические способы синтеза ДГАЛ-Cl с использованием LiOH и Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> позволяют реализовать эти процессы в промышленном масштабе с минимальными капитальными затратами и эксплуатационными расходами и организовать процесс промышленного производства ДГАЛ-Cl в безотходном варианте.

При реализации сорбционной технологии в промышленном масштабе элюаты после карбонатной очистки могут концентрироваться в естественных испарительных бассейнах, что вполне приемлемо для климатических условий Китая, где распространены рассолы, опробованные на демонстрационной сорбционной установке, сконструированной и изготовленной в ЗАО "Экостар-Наутех".

### Принятые сокращения:

ИХТТИМС СО АН СССР – Институт химии твёрдого тела и переработки минерального сырья Сибирского отделения Академии Наук СССР (в настоящее время Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии Наук);

ДГАЛ-Cl – хлорсодержащая разновидность двойного гидроксида алюминия и лития;

Ж:Т – отношение жидкой фазы к твёрдой.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольхин В.В., Пономарёв Е.И., Золотавин В.А. Влияние способа гранулирования на сорбционные свойства гидратированных оксидов металлов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1965. – Т. 1. – № 9. – С. 1573–1578.
2. Вольхин В.В., Леонтьева Г.В., Онорин С.А. Ионоселективные катиониты для селективной сорбции лития // В кн.: Химия и технология неорганических сорбентов. – Пермь: Политехнический институт, 1980. – С. 67–71.
3. Мясоедов Б.Ф., Сенявин М.М., Хамизов Р.Х., Руденко Б.А. Перспективные направления по созданию техники и технологии для переработки минерального и техногенного сырья // Тр. Всес. научно-техн. конф. памяти чл.-кор. В.И. Ревнивцева / Всес. научно-исслед. и проектн. ин-т механ. обраб. полезн. ископ. Механобр. – СПб., 1991. – С. 218–231.
4. Коцупало Н.П. Перспективы получения соединений лития из природных рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Вып. 9. – С. 243–253.

5. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Рябцев А.Д. Способы получения сорбента  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  для извлечения лития из рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. — 1999. — Вып. 7. — С. 249–259.
6. Пат. 2028385 РФ. МПК<sup>7</sup> B01J 20/20, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов. / Н.П. Коцупало, Л.Л. Ситникова, Л.Т. Менжерес. Заявл. 25.05.92. Опубл. 09.02.95. Бюл. № 4.
7. Пат. 2089500 РФ. МПК<sup>6</sup> C01F 7/04, C01D 15/00. Способ получения кристаллического алюмината / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало. Заявл. 08.12.94. Опубл. 10.09.97. Бюл. № 25.
8. Пат. 2113405 РФ. МПК<sup>6</sup> C01F 7/04, C01D 15/00. Способ получения алюмината лития / Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес, В.И. Титаренко, А.Д. Рябцев. Заявл. 09.07.97. Опубл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
9. Пат. 2050184 РФ. МПК<sup>6</sup> C01J 20/20, 20/30. Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, Л.Б. Орлова. Заявл. 11.02.93. Опубл. 20.12.95. Бюл. № 35.
10. Рябцев А.Д., Кишкань Л.Н., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т. Получение хлорида и гидроксида лития из природных рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2001. — Вып. 9. — С. 61–69.
11. Пат. 2223142 РФ. МПК<sup>7</sup> B01J 20/20, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявл. 21.11.2001. Опубл. 10.02.2004. Бюл. № 4.
12. Полож. решение по заявке 2002133821 РФ. МПК<sup>7</sup> B01J 20/20, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявл. 05.12.2002.
13. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кураков А.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Высокоминерализованные рассолы — сырьё для получения магниевых продуктов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — Вып. 11. — С. 539–546.
14. Пат. 2196735 РФ. МКИ<sup>7</sup> C01D 15/02, C25B 1/16, C01D 1/40. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития / А.Д. Рябцев, Н.М. Немков, Л.А. Серикова, В.И. Титаренко, С.В. Сударев. Заявлен 26.07.2001. Опубл. 20.01.2003. Бюл. № 2.

УДК 546.623.34

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО МОНОГИДРАТА ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ ИЗ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Н.М. Немков, А.Д. Рябцев, В.В. Мухин

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск

E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

*Предлагается технология получения моногидрата гидроксида лития из технического карбоната лития и литийсодержащих отходов различных производств.*

В настоящее время единственным сырьевым источником для получения соединений лития в России является карбонат лития, импортируемый из Чили. Отечественная промышленность базируется на использовании чилийского карбоната в силу его низкой стоимости, что обеспечивает рентабельность производства литиевых продуктов.

Однако для получения дешевого карбоната лития можно использовать и отечественное гидроминеральное сырьё в виде литиеносных рассолов Сибирской платформы [1], запасы которого практически неисчерпаемы. Другим важным сырьём для получения литиевых продуктов являются литийсодержащие отходы различных производств, потребляющих первичную литиевую продукцию, в основном хлорид и гидроксид лития, и имеющие безвозвратные потери литийсодержащих отходов.

В табл. 1 приводится распределение лития по видам отходов [2]. Из таблицы следует, что твёрдые отходы различных производств представляют собой хлорид лития или смесь хлорида лития и оксида (последний активно взаимодействует с  $\text{CO}_2$  из воздуха, превращаясь в карбонат лития) или метал-

лического Li, карбоната и хлорида лития. В последние годы значительно вырос объём твёрдых литийсодержащих отходов, например, литиевые химические источники тока (ЛИХИТ).

**Таблица 1.** Оценка распределения лития по видам отходов по данным [2]

Область использования	Количество, % отн.	Вид
Производство химволокна	80...90	Твёрдые ( $\text{LiCl}$ )
Органический синтез	50...60	Жидкие ( $\text{LiCl}$ )
Производство синтетического каучука и эластопластов	50...60	Жидкие ( $\text{LiCl}$ )
Получение Al-Li сплавов	10...15	Шлаки и флюсы ( $\text{LiCl}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ )
Производство литиевых химических источников тока (ЛИХИТ)	20...25	Металлический литий, $\text{LiCl}$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$
Металлотермическое получение редкоземельных металлов	90...95	Шлаки ( $\text{LiCl}$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )

Утилизация лития из ЛИХИТ может осуществляться путём механического их измельчения с последующей кислотной обработкой. Для этих це-